

Флюоритоподобные редкоземельные допированные молибдаты: синтез и физические свойства

Е.И. Орлова¹, Е.Д. Балдин¹, Е.П. Харитонов¹, Н.В. Горшков², В.Г. Гоффман²,
В.И. Воронкова¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия
e-mail: agarova@polly.phys.msu.ru

²Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., 410054
Саратов, Россия

Кубические флюоритоподобные соединения $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в бинарных системах Ln_2O_3 — MoO_3 , где Ln — редкоземельный катион, обладают высокой смешанной кислород-электронной проводимостью [1] порядка 10^{-2} См/см при 800°C . Класс таких материалов был значительно расширен замещением одного редкоземельного атома щелочным элементом и одного кислорода фтором [2]. Образующиеся соединения $\text{MeLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) изоструктуры исходному $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, при этом их свойства при указанном двойном допировании кардинально меняются, возникает фазовый переход, в области которого проводимость возрастает скачком [3].

В настоящей работе исследуется фазообразование, полиморфизм, тепловые и электрофизические свойства твердых растворов состава $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_y\text{F}_x$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, а также импеданс-спектроскопии, проведенной в сухой и влажной средах.

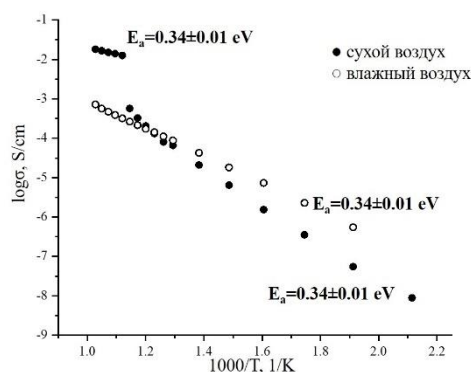


Рисунок 1. Температурные зависимости объемной проводимости $\text{Li}_{0.8}\text{Nd}_{4.2}\text{Mo}_3\text{O}_{15.3}\text{F}_{0.8}$ в сухом (●) и влажном (○) воздухе.

В разрезе $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ – $\text{LiLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) тройной системы Ln_2O_3 – MoO_3 – LiF методом твердофазного синтеза получены твердые растворы $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-1.5x}\text{F}_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.4$ ($\text{Ln} = \text{La}$), $0.4 \leq x \leq 1$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$), $0.6 \leq x \leq 1$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$)) на основе кубического флюоритоподобного соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Замена редкоземельного катиона литием и кислорода фтором приводит к возникновению обратимого фазового перехода, сопровождающегося аномалией диэлектрической проницаемости, а также скачком электропроводности на порядок величины (Рис. 1). В отличие от беспримесных соединений $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, допированные соединения $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-1.5x}\text{F}_x$ проявляют гигроскопические свойства. При измерении во влажной атмосфере были обнаружены протон-проводящие свойства соединений $\text{Li}_x\text{Ln}_{5-x}\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-1.5x}\text{F}_x$.

1. M. Tsai, M. Greenblatt, W.H. McCarroll, *Chem. Mater.* **1**, 253 (1989).
2. J.-P. Faurie, *C. R. Acad. Sc. Paris.*, 3865 (1971).
3. V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, E.I. Orlova, A. Kežionis, D. Petrulionis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **9**, 1250 (2019).